

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-248276

(43)Date of publication of application : 27.09.1996

(51)Int.Cl.

G02B 6/42  
H05B 33/00

(21)Application number : 07-074577

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 07.03.1995

(72)Inventor : HIRONAKA YOSHIO

## (54) STRUCTURE FOR COUPLING OPTICAL FIBER AND ORGANIC ELEMENT

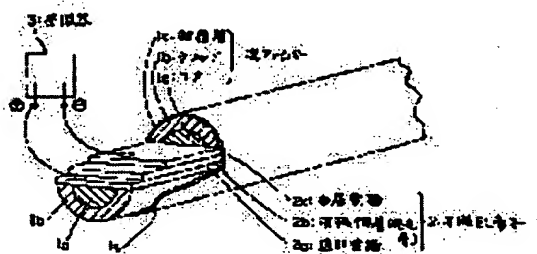
## (57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to easily produce a structure for coupling even an optical fiber having a small sectional area and an EL element by disposing the respective transparent electrodes of the org. EL element opposite to the section of the optical fiber in an axial direction or at a specified angle with the axial direction.

CONSTITUTION: The coating layer 1c at the terminal of the optical fiber 1 of the structure for coupling the optical fiber and the org. EL element for introducing the light emitted from the org. EL element 2 into the optical fiber 1 is partly peeled and the terminal is cut nearly to the central axis of the core 1a through the clad 1b, by which the section of the axial direction is formed. The

respective transparent electrodes 2a of the org. EL

element 2 are respectively disposed to face this section. An org. material layer 2b including a light emitting layer and metal electrode 2c are successively deposited by evaporation on these transparent electrodes 2a, by which the org. EL element 2 is formed. Further, the electrode wires are taken out of the transparent electrodes 2a and the metallic electrode 2c, by which the structure for coupling the optical fiber 1 and the org. EL element 2 is obtd. This coupling structure is preferably coated and sealed with a glass cap.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-248276

(43)公開日 平成8年(1996)9月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 6/42			G 0 2 B 6/42	
H 0 5 B 33/00			H 0 5 B 33/00	

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平7-74577

(22)出願日 平成7年(1995)3月7日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 弘中 義雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

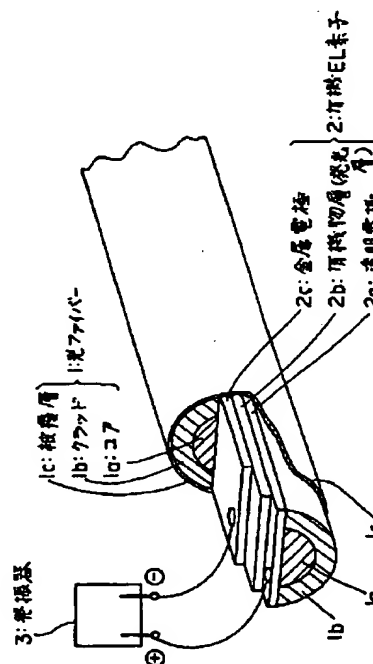
(74)代理人 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

(54)【発明の名称】 光ファイバーと有機EL素子との結合構造

(57)【要約】

【目的】 光ファイバーの断面積が小さいものであっても、作製作業が容易な光ファイバーと有機EL装置との結合構造を提供する。

【構成】 光ファイバー1の軸方向に、または軸方向と60度以下の角度をもった断面を形成し、その断面上に透明電極2aを対向して配設するとともに、発光層2bおよび金属電極2cを、それぞれこの順に配設する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機 E L 素子からの発光を光ファイバーに導入するための光ファイバーと有機 E L 素子との結合構造において、

一以上の光ファイバーが、その軸方向に、または軸方向と一定の角度をもった断面をそれぞれ有し、一以上の有機 E L 素子の各透明電極が、前記断面と対向してそれぞれ配設されてなることを特徴とする光ファイバーと有機 E L 素子との結合構造。

【請求項 2】 前記一以上の光ファイバーが、光ファイバーをフラットケーブル状に接続したものであることを特徴とする請求項 1 記載の光ファイバーと有機 E L 素子との結合構造。

【請求項 3】 前記光ファイバーの断面が、コア部分を含むものであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の光ファイバーと有機 E L 素子との結合構造。

【請求項 4】 前記光ファイバー断面の軸方向との角度が、60 度以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の光ファイバーと有機 E L 素子との結合構造。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の光ファイバーと有機 E L 素子との結合構造が、さらにガラスキャップで被覆、封止されてなるものであることを特徴とする光ファイバーと有機 E L 素子との結合構造。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光ファイバーと有機 E L 素子との結合構造に関する。さらに詳しくは、光ファイバー通信に好適に用いられる光ファイバーと有機 E L 素子との結合構造に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の光ファイバー通信等に用いられる光ファイバー用光源としては、半導体レーザや、発光ダイオード（以下 LED と記す）が用いられてきた。これら光源から出射された光を光ファイバー内に導くため、例えば面発光 LED の場合、(a) レンズ結合方式、

(b) 直接結合方式、(c) 先端球ファイバー方式のいずれかが使用されていた。いずれの場合も、出射された光をレンズを用いて集光させて光ファイバー内に導入したり、LED を光ファイバーの一定の位置に調整して固定するという手順が必要であった。また、光ファイバー用光源の光を光ファイバー内に導入する際に光ファイバーの位置合わせが必要であるとともに、外部の環境変化により、光ファイバーの位置がずれて入射光量が変動してしまうという不都合もあった。このような観点から光ファイバー用光源として E L 発光素子を用い、光ファイバーの端面に E L 発光素子を形成した光ファイバーと光源との結合構造が開示されている（特開平 3-94209 号公報）。

## 【0003】

2

【発明が解決しようとする課題】 しかし、光ファイバーの軸方向に垂直な断面に E L 発光素子を形成しなければならないため、実際の作製作業が困難であり、また光ファイバーの一本毎に発光素子を形成する必要があり、極めて面倒な作業を必要とした。特に、光ファイバーの断面積が小さい場合、その作製に大きな困難性を伴わざるを得なかった。

【0004】 本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、光ファイバーの断面積が小さいものであっても、作製作業が容易な光ファイバーと有機 E L 素子との結合構造を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明によれば、有機 E L 素子からの発光を光ファイバーに導入するための光ファイバーと有機 E L 素子との結合構造において、一以上の光ファイバーが、その軸方向に、または軸方向と一定の角度をもった断面をそれぞれ有し、一以上の有機 E L 素子の各透明電極が、前記断面と対向してそれぞれ配設されてなることを特徴とする光ファイバーと有機 E L 素子との結合構造が提供される。

【0006】 また、その好ましい態様として、前記一以上の光ファイバーが、光ファイバーをフラットケーブル状に接続したものであることを特徴とする光ファイバーと有機 E L 素子との結合構造が提供される。

【0007】 また、前記光ファイバーの断面が、コア部分を含むものであることを特徴とする光ファイバーと有機 E L 素子との結合構造が提供される。

【0008】 また、前記光ファイバー断面の軸方向との角度が、60 度以下であることを特徴とする光ファイバーと有機 E L 素子との結合構造が提供される。

【0009】 さらに、光ファイバーと有機 E L 素子との結合構造が、さらにガラスキャップで被覆、封止されてなるものであることを特徴とする光ファイバーと有機 E L 素子との結合構造が提供される。

【0010】 以下、本発明の光ファイバーと有機 E L 素子との結合構造を具体的に説明する。

## 1. 光ファイバー

本発明に用いられる光ファイバーとしては、特に制限はなく、たとえば機能別には、非分散シフトファイバー、分散シフトファイバー、分散フラットファイバー、偏波制御ファイバーを挙げることができ、また、材料別には、石英系ファイバーや金属ハロゲン化物系、カルコゲナイトガラス系、フッ化物ガラス系ファイバー等の多成分系ガラスファイバー、ポリエチレン-ポリメタクリル酸メチル系、ポリメタクリル酸メチル-フッ化ビニリデンポリマー系等のプラスチックファイバー等を挙げることができる。

## 【0011】 (1) 被覆層

また、光ファイバーの被覆層としては、たとえばナイロ

3

ン、ウレタン、ETFE（テフロン）、アモルファスカーボン、窒化ケイ素、TiC、ポリエチレン等を挙げることができる。

#### 【0012】(2) クラッド

また、光ファイバーのクラッドとしては、たとえばシリコン、フルオロシリコン、シリコン樹脂等を挙げることができる。

#### 【0013】(3) コア

さらに、光ファイバーのコアとしては、たとえば純粋石英、GeO<sub>2</sub>添加石英、ポリメタクリル酸メチル等を挙げることができる。

#### 【0014】(4) 断面の形成

本発明においては、光ファイバーの軸方向に、または軸方向と一定の角度をもった断面を形成する。この断面の形成は、たとえば光ファイバーの被覆層を取り除くか、またはそのまま、やすり等で研磨した後、精密フィルム研磨剤を用いて平滑度を上げるように研磨するようにする。また、光ファイバーの直径との相関はあるが軸方向と60度以下である角度としてもよい。60度を超えると断面積が小さくなり、素子の作製、電極の取り付け作業が困難となる。

#### 【0015】2. 有機EL素子

本発明に用いられる有機EL素子としては、近紫外線から赤色までのどの色を発光するものであっても良いが、ここでは、近紫外線から緑色までの発光を例として説明する。この発光を得るためには、たとえば以下の構造を挙げることができる。基本的に、二つの電極（透明陽極（陽極）と電極（陰極））の間に、有機物層の発光層を挟持した構造として、これに必要な応じて他層を介在させればよい。具体的には、

- (1) 透明電極（陽極）／発光層／電極（陰極）
- (2) 透明電極（陽極）／正孔注入層／発光層／電極（陰極）
- (3) 透明電極（陽極）／発光層／電子注入層／電極（陰極）
- (4) 透明電極（陽極）／正孔注入層／発光層／電子注入層／電極（陰極）

などの構造を挙げることができる。

#### 【0016】①透明電極（陽極）

陽極の材料としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物が好ましく用いられる。具体例としては、Au等の金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。陽極は、蒸着法やスパッタ法等の方法で、所望の基板上に上記材料の薄膜を成膜する有機EL素子が発光体とする発光装置では、例えば透明電極（陽極）のパターンラインに対して垂直の電極パターンライ

4

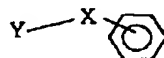
ンを形成する。本発明では透明電極は、発光層等の有機物層上に形成するため、ウェットエッチングを行うフォトリソグラフィ法では有機物層の劣化が激しく安定性がない。従って、上記材料の蒸着やスパッタ時に所望の形状のマスクを介して透明電極（陽極）のパターンを形成する。このように発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の透過率10%より大きいことが望ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1 μm、好ましくは10～200 nmの範囲で選択される。

#### 【0017】②発光層

有機EL素子の発光材料は主に有機化合物であり、具体的には所望の色調により次のような化合物が挙げられる。まず、紫外域から紫色の発光を得る場合には、下記の一般式であらわされる化合物が挙げられる。

#### 【0018】

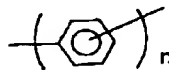
##### 【化1】



【0019】この一般式において、Xは下記化合物を示す。

#### 【0020】

##### 【化2】



【0021】ここでnは、2、3、4または5である。また、Yは下記化合物を示す。

#### 【0022】

##### 【化3】



【0023】上記化合物のフェニル基、フェニレン基、ナフチル基に炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、水酸基、スルホニル基、カルボニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基またはジフェニルアミノ基等が単独または複数置換したものであってもよい。また、これらは互いに結合し、飽和5員環、6員環を形成してもよい。また、フェニル基、フェニレン基、ナフチル基にパラ位で結合したものが、結合性がよく平滑な蒸着膜の形成のために好ましい。具体的には以下の化合物である。特に、p-クォーターフェニル誘導体、p-クインクフェニル誘導体が好ましい。

#### 【0024】

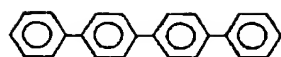
##### 【化4】

(4)

特開平8-248276

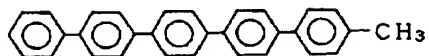
5  
(1)

6

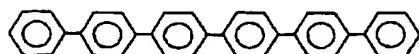


p-クォーターフェニル  
(PQP)

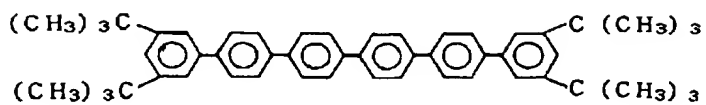
(2)



(3)

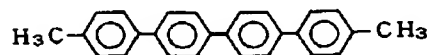


(4)



3, 5, 3 . . . , 5 . . . -テトラ-*t*-ブチル-セキシフェニル  
(TBS)

(5)



【0025】  
【化5】

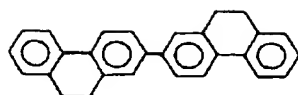
(5)

8

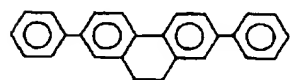
[0026]  
[化6]

7

(6)

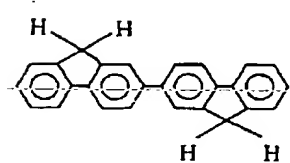


(7)



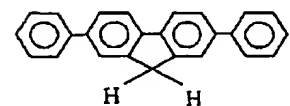
10

(8)

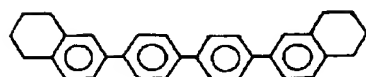


(9)

20



(10)



30

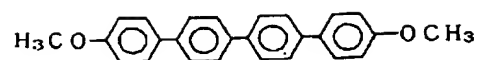
(6)

特開平8-248276

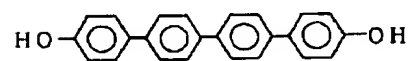
9

10

(11)



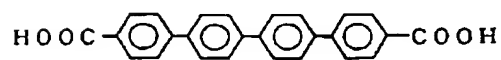
(12)



(13)



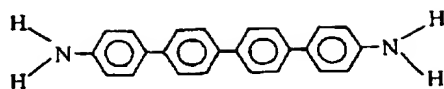
(14)



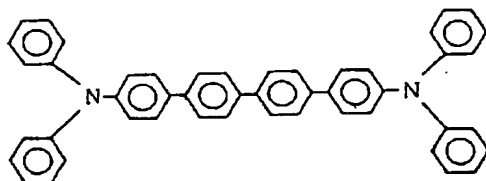
[0027]

【化7】

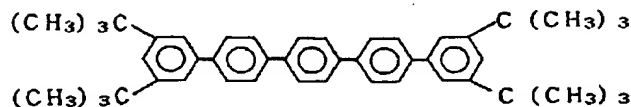


11  
(15)

(16)



(17)

3, 5, 3', 5'-テトラ-*t*-ブチル-*p*-クインクフェニル

(TBQ)

【0028】次に、青色から緑色の発光を得るためには、例えば、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物を挙げることができる。例えば、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、スチリルベンゼン系化合物を挙げることができる。

【0029】具体的に化合物名を示せば、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものを挙げることができる。その代表例としては2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, '3, 4-チアジアゾール、4, 4'-ビス(5, 7-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4, 4'-ビス[5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン、2, 5-ビス[5- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル-2-ベンゾオキサゾリル]チオフエン、2, 5-ビス[5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3, 4ジオフエニルチオフエン、2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン、4, 4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ピフェニル、5-メチル-

2-[2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾオキサゾール、2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト[1, 2-d]オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2-2'- $\pi$ - $\pi$ フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2-[2-[4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤を挙げることができる。さらに、他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ1971, 628~637頁および640頁に列挙されている。

【0030】前記キレート化オキシノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ[f]-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシ-

ウム、ポリ〔亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノニル)メタン〕等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエビトリジオン等を挙げることができる。

【0031】また、前記スチリルベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1, 4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼン等を挙げることができる。

【0032】また、特開平2-252793号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も発光層の材料として用いることができる。その代表例としては、2, 5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス〔2-(1-ナフチル)ビニル〕ピラジン、2, 5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2, 5-ビス〔2-(4-ビフェニル)ビニル〕ピラジン、2, 5-ビス〔2-(1-ビレニル)ビニル〕ピラジン等を挙げることができる。その他のものとして、例えば欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることもできる。

【0033】さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、およびスチリルベンゼン系化合物等以外に、例えば12-フタロペリノン(J. Appl. Phys., 第27巻, L713(1988年))、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン(以上Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、ナフタルイミド誘導体(特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報、または第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体(特開平2-220393号公報)、ピラジリン誘導体(特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ピロロピロール誘導体(特開平2-296891号公報)、スチリルアミン誘導体(Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、クマリン系化合物(特開平2-191694号公報)、国際公開公報WO90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982(1991)に記載されているような高分子化合物等も、発光層の材料として用いることができる。

【0034】本発明では、特に発光層の材料として、芳香族ジメチリデン系化合物(欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示のもの)を用いることが好ましい。具体例としては、1, 4-フェニレンジメチリデン、4, 4'-フェニレンジメチリデン、2, 5-キシレンジメチリデン、2, 6-ナフチレンジメチリデン、1, 4-ビフェニレンジメチリデン、1, 4-p-テレフェニレンジメチリデン、9, 10-アントラセンジイルジメチリデン、4, 4'-ビス(2, 2-ジ-*t*-ブチルフェニル)ビフェニル、(以下、DTBPBB1と略記する)、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル(以下DPVB1と略記する)等、およびそれらの誘導体を挙げることができる。

【0035】さらに、特開平5-258862号公報等に記載されている一般式(R<sub>2</sub>-Q):-AL-O-Lであらわされる化合物も挙げられる。(上記式中、Lはフェニル部分を不運でなる炭素原子6~24個の炭化水素であり、O-Lはフェニラート配位子であり、Qは置換8-キノリノラート配位子を表し、R<sub>2</sub>はアルミニウム原子に置換8-キノリノラート配位子が2個上回り結合するのを立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノラート環置換基を表す)

具体的には、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(パラフェニルフェノラート)アルミニウム(III)(以下PC-7)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(1-ナフトラート)アルミニウム(III)(以下PC-17)等が挙げられる。その他、特開平6-9953号公報等によるドーピングを用いた高効率の青色と緑色の混合発光を得る方法が挙げられる。この場合、ホストとしては上記に記載した発光材料、ドーパントとしては、青色から緑色にまでの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいは上記記載のホストとして用いられているものと同様な蛍光色素を挙げることができる。具体的には、ホストとしてジスチリルアリーレン骨格の発光材料、特に好ましくは例えばDPVB1、ドーパントとしてはジフェニルアミノビニルアリーレン、特に好ましくは例えばN, N-ジフェニルアミノビニルベンゼン(DPAVB)を挙げることができる。また、赤色のドーパントを用いれば赤色発光も可能である。上記前記材料を用いて、発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。また、特開昭57-51781号公報に開示されて

いるように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。このようにして、形成される発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができる、通常5nm～5μmの範囲が好ましい。有機EL素子の発光層は以下の機能を併せ持つものである。すなわち、①注入機能；電界印加時に陽極または正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極または電子注入層より電子を注入することができる機能、②輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電解の力で移動させる機能、③発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能、がある。但し、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また正孔と電子の移動度であらわされる輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

#### 【0036】④正孔注入層

必要に応じて設けられる正孔注入層の材料としては、従来より光伝導材料の正孔注入材料として慣用されているものや有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。正孔注入層の材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいづれかを有するものであり、有機物あるいは無機物のどちらでもよい。

【0037】具体例としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許3, 112, 197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3, 189, 447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリーラルカン誘導体（米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリーラルアミン誘導体（米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 1

80, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3, 526, 501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3, 257, 203号明細書等に開示のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4, 950, 950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系重合体（特開平2-282263号公報）、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等を挙げることができる。

【0038】正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物（特開昭63-2956965号公報等に開示のもの）、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物（米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0039】上記ポルフィリン化合物の代表例としては、ポルフィン、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(II)、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)、5, 10, 15, 20-テトラキス（ペンタフルオロフェニル）-21H, 23H-ポルフ

イン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニクロリド、フタロシアニン（無金属）、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、Mgフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニン等を挙げることができる。

【0040】また、前記芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン、2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノフェニル、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン、4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルピニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール等を挙げることができる。また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物p型-Si, p型SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。正孔注入層は、上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層としての膜厚は、特に制限されないが、通常は5nm~5μmである。この正孔注入層は、上述した材料の1種類または2種類以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複数構造であってもよい。

#### 【0041】④電子注入層

必要に応じて設けられる電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。具体例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、特開昭57-149259号公報、同58-55450号公報、同63-104061号公報等に開示されているアントラキノジメタン誘導体、Polymer Preprints, Japan Vol.37, No.3(1988) p.

681等に記載されているジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、Japanese Journal of Applied Physics, 27, L269(1988)、特開昭60-696657号公報、同61-143764号公報、同61-148159号公報等に開示されているフレオレニリデンメタン誘導体、特開昭61-225151号公報、同61-233750号公報等に開示されているアントラキノジメタンおよびアントロン誘導体、Appl. Phys. Lett., 55, 15, 1489や前述の第38回応用物理学関係連合会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体、特開昭59-194393号公報に開示されている一連の電子伝達性化合物が挙げられる。なお、特開昭59-194393号方法では前記電子伝達性化合物を発光層の材料として開示しているが、本発明者の検討によれば、電子注入層の材料としても用いることができることが明らかとなった。また、上記オキサジアゾール環の酸素原子とイオウ原子に置換したチアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有したキノキサリン誘導体を挙げることができる。また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、具体的には、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下Alqと略す)、トリス(5, 7-ジプロモ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(以下Znqと略す)、これらの金属錯体の中心金属が、In, Mg, Cu, Ca, Sn, GaまたはPbに置き代わった金属錯体も電子注入層の材料として用いることができる。その他に、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基、スルホン酸基等で置換されているものも好ましい。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子注入材料として用いることができる。また、正孔注入層と同様に、n型-Si、n型-SiC等の無機半導体も用いることができる。電子注入層は、上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。電子注入層としての膜厚は、特に制限されないが、通常は5nm~5μmである。この電子注入層は上述した材料の1種類または2種類以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複数構造であってもよい。

#### 【0042】⑤電極(陰極)

陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属(これを電子注入性金属と称する)、合金電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチ

ウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ )、インジウム、リチウム／アルミニウム、希土類金属などが挙げられる。好ましくは、電子注入性および電極としての酸化等に対する耐久性を考えると、電子注入性金属とこれにより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物が挙げられる。例えば、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ )、リチウム／アルミニウムなどを挙げることができる。この陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、支持基板上に上記材料の薄膜を形成させフォトリソグラフィ法で所望の形状にパターンニングして陰極のパターンを作製することができる。パターン精度を問わない ( $100\mu m$ ライン以上) ならば、上記材料の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介して陰 (電極) のパターンを形成することもできる。ここで、陰電極としてのシート抵抗は数百 $\Omega$ /□以下が好ましく、膜厚は通常  $10nm \sim 1\mu m$ 、好ましくは  $50 \sim 200nm$  の範囲で選ばれる。

#### 【0043】⑥有機物層

本発明において有機物層とは、透明電極 (陽極) と電極 (陰極) に挟持された発光層を含む有機物の層を意味する。

#### 【0044】⑦有機EL素子の作製 (例)

以上例示した材料および方法により電極、発光層、透明電極、必要に応じて正孔注入層、および必要に応じて電子注入層を形成することにより、有機EL素子を作製することができる。以下に、支持基板上に透明電極／正孔注入層／発光層／電子注入層／電極 (陰極) が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例を記載する。まず、適当な基板上に、電極材料からなる薄膜を  $1\mu m$  以下、好ましくは  $10 \sim 200nm$  の範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して、透明電極を作製する。次に、この電極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の方法により行なうことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から、真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物 (正孔注入層の材料)、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度  $50 \sim 450^\circ C$ 、真空度  $10^{-5} \sim 10^{-3} Pa$ 、蒸着速度  $0.01 \sim 50nm/sec$ 、基板温度  $-50 \sim 300^\circ C$ 、膜厚  $5nm \sim 5\mu m$  の範囲で適宜選択することが好ましい。次に、正孔注入層上に発光層を設ける。発光層の形成も、所望の有機発光材料を用いて、真空蒸着法、スバ

ッタリング、スピコート法、キャスト法等の方法により有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法により形成することが望ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物により異なるが、一般的に電子注入層と同じ様な条件範囲の中から選択することができる。次に、この発光層上に電子注入層を設ける。正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は、正孔注入層、発光層と同様条件範囲から選択することができる。最後に、電極 (陰極) を積層して、有機EL素子を得ることができる。

【0045】電極 (陰極) は、金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし、下地の有機物層を成膜時の損傷から守るためには、真空蒸着法が好ましい。これまで記載してきた有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して透明電極から電極までを作製することが好ましい。なお、有機EL素子に直流電圧を印加する場合、透明電極 (陽極) を+、電極 (陰極) を-の極性にして、 $3 \sim 40V$  の電圧を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに交流電圧を印加した場合には、陽極が+、陰極が-の極性になったときのみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

#### 【0046】3. ガラスキャップ

本発明において、ガラスキャップは、有機EL素子を封入し、酸素、水分等による劣化を防止するために用いられる。本発明に用いられるガラスキャップの形状は、有機EL素子を封入し、かつ電極線を取り出せるものであれば特に制限はない。アルゴン、窒素等の不活性ガスやシリコンオイル、フルオロカーボン液等の液体を同時に封入することが有機EL素子の水分や酸素による劣化を防止する上で好ましい。たとえば図7 (B) に示すものを挙げることができる。その材質としては、たとえばアルカリガラス、石英ガラス、有機ガラス等を用いることができる。光ファイバーに固定する方法としては、たとえば接着剤 (アクリル系、エポキシ系) を挙げることができる。

#### 【0047】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。図1は、本発明の光ファイバーと有機EL素子との結合構造の一実施例を模式的に示す外観説明図で、図2は、図1に示す光ファイバーと有機EL素子との結合構造を模式的に示す側面断面図、図3は、本発明の光ファイバーと有機EL素子との結合構造の他の実施例で、断面が軸方向と一定の角度をもったものを模式的に示す側面断面図、図4は、本発明の光ファイバーと有機EL素子との結合構造の他の実施例で光ファイバーの

コアの外表面に有機EL素子を形成したものを模式的に示し、(A)は正面断面図、(B)はその側面断面図、図5は、本発明の光ファイバーと有機EL素子との結合構造の他の実施例で、ガラスキャップによって被覆したものを模式的に示す外観説明図、図6は、図5に示す光ファイバーと有機EL素子との結合構造を模式的に示す側面断面図、図7は、図5に示す光ファイバーと有機EL素子との結合構造に用いられる(A)光ファイバーおよび(B)ガラスキャップをそれぞれ模式的に示す概観説明図、図8は、本発明の光ファイバーと有機EL素子との結合構造の他の実施例で、フラットケーブル状の光ファイバーを用いたものを模式的に示す外観説明図である。

【0048】[実施例1] 光ファイバー1(旭硝子社製PCS(コア800μm))の末端の被覆層1cを一部剥離し、電動やすりによってクラッド1bを経由して、コア1aのほぼ中心軸に至るまで切削し、軸方向の断面を形成した。次に、この切削断面を精密フィルム研磨剤で研磨し、蒸留水で洗浄後乾燥させた。次に、市販のスパッタ装置(日電アネルパ社製 マグネストロンスパッタ装置)を用いてスパッタ電位280V、基板温度50℃の条件で市販のITOターゲットをスパッタすることにより膜厚100nmの透明電極2a(ITO)を前記研磨面に形成した。次に、基板ホルダーに透明電極面が平行になるように設置し、前記透明電極2a上に有機物層(含む発光層)2bおよび金属電極2cをこの順で蒸着を行ない、有機EL素子を作製した。次に、前記透明電極2aおよび金属電極2cから電極線を金線を用いて二本が接触しないようにしてそれぞれ取り出し、図1および図2に示す光ファイバーと有機EL素子との結合構造を得た。

【0049】[実施例2] 実施例1において、軸方向の切削断面の代わりに、軸方向と30度の角度の切削断面を形成したこと以外は実施例1と同様にし、図3に示す光ファイバーと有機EL素子との結合構造を得た。

【0050】[実施例3] 実施例1において、軸方向の切削断面の代わりに、被覆層1cおよびクラッド1bを切削したコア1a上に切削断面を形成したこと以外は実施例1と同様にし、図4に示す光ファイバーと有機EL素子との結合構造を得た。

【0051】[実施例4] 実施例1において、透明電極2aおよび金属電極2cから電極線を取り出した後に、さらに、不活性ガス(アルゴン)流通下のグローブボックス中で、図7(B)に示す先端に開口を有するガラスキャップ(褐色ガラス管キャップ)4を被せ接着剤5で光ファイバー1の被覆層1c上に気密的に固定するとともに、開口から電極線を取り出してその開口を接着剤5で封止したこと以外は実施例1と同様にし、図5および図6に示す光ファイバーと有機EL素子との結合構造を得た。

【0052】[実施例5] 実施例1において、光ファイバー1の代わりに、フラットケーブル状に接続した光ファイバーを用い、切削断面の研磨面のそれぞれに透明電極2aのそれぞれをマスクを用いて、コア面上に形成し、有機EL素子を上記に一体形として形成したこと以外は実施例1と同様にし、図8に示す光ファイバーと有機EL素子との結合構造を得た。

#### 【0053】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によって、光ファイバーの断面積が小さいものであっても、作製作業が容易な光ファイバーと有機EL素子との結合構造を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光ファイバーと有機EL素子との結合構造の一実施例を模式的に示す外観説明図である。

【図2】図1に示す光ファイバーと有機EL素子との結合構造を模式的に示す側面断面図である。

【図3】本発明の光ファイバーと有機EL素子との結合構造の他の実施例で、断面が軸方向と一定の角度をもったものを模式的に示す側面断面図である。

【図4】本発明の光ファイバーと有機EL素子との結合構造の他の実施例で光ファイバーのコアの外表面に有機EL素子を形成したものを模式的に示し、(A)は正面断面図、(B)はその側面断面図である。

【図5】本発明の光ファイバーと有機EL素子との結合構造の他の実施例で、ガラスキャップによって被覆したものを模式的に示す外観説明図である。

【図6】図5に示す光ファイバーと有機EL素子との結合構造を模式的に示す側面断面図である。

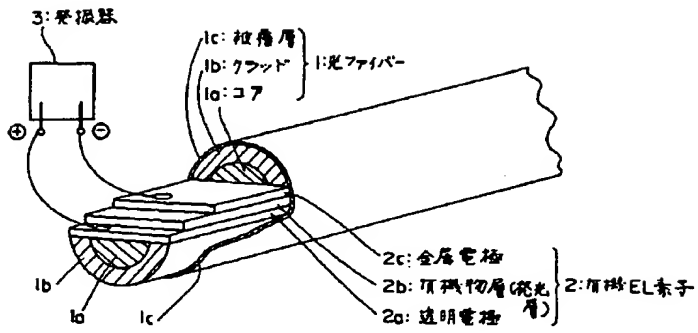
【図7】図5に示す光ファイバーと有機EL素子との結合構造に用いられる(A)光ファイバーおよび(B)ガラスキャップをそれぞれ模式的に示す概観説明図である。

【図8】本発明の光ファイバーと有機EL素子との結合構造の他の実施例で、フラットケーブル状の光ファイバーを用いたものを模式的に示す外観説明図である。

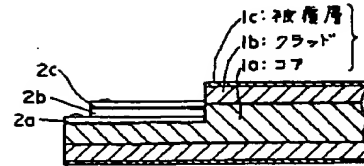
#### 【符号の説明】

- 1 光ファイバー
- 1a コア
- 1b クラッド
- 1c 被覆層
- 2 有機EL素子
- 2a 透明電極
- 2b 有機物層(発光層を含む)
- 2c 金属電極
- 3 発振器
- 4 ガラスキャップ
- 5 接着剤
- 6 不活性ガス

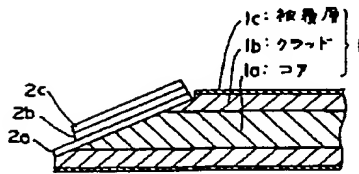
【図1】



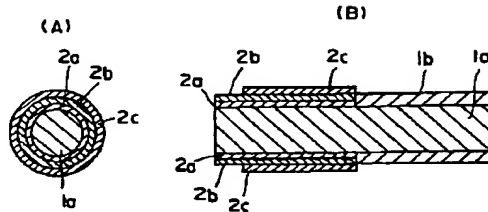
【図2】



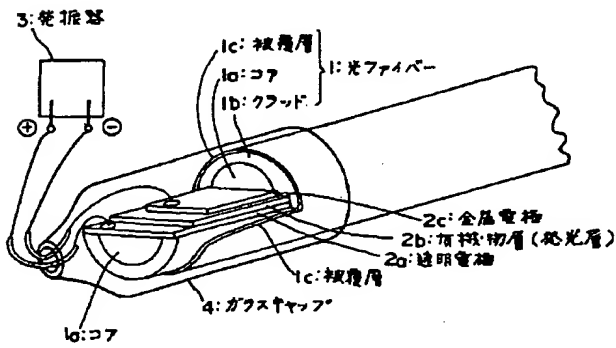
【図3】



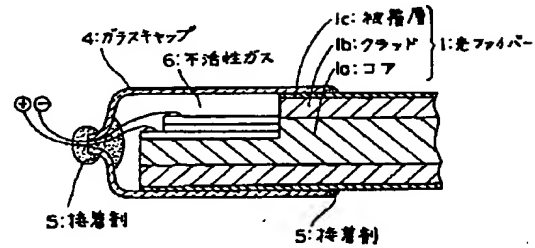
【図4】



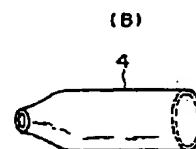
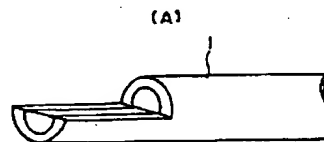
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

